

JP3045799

Publication Title:

PRODUCTION OF PAPER

Abstract:

Abstract of JP3045799

PURPOSE:To increase yield of pulp fine fiber and filler, to improve filtering characteristics and to obtain high-quality and middle-quality neutral paper by blending paper stock containing pulp and filler with amphoteric starch, water-swelling cationic polymer and bentonite. **CONSTITUTION:**Paper stock comprising pulp containing 10-50% high-yield pulp and filler is blended with amphoteric starch starch [e.g. starch such tapioca replaced with tertiary or quaternary amine, having 0.2-0.3 degree of substitution (DS)], a water-swelling cationic polymer, bentonite (preferably having ≥ 10 meq/100g cation demand and preferably a water-soluble aluminum salt or cationic fixing agent and made into paper in a neutral range to give the aimed paper. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-45799

⑮ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)2月27日

D 21 H 17/37
17/28
17/67

8723-4L D 21 H 3/38 1 0 1
8723-4L 3/78
8723-4L 3/28

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 紙の製造方法

⑰ 特 願 平1-179777

⑱ 出 願 平1(1989)7月11日

⑲ 発 明 者 門 間 憲 司 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

明 細 書

1. 発明の名称

紙の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) パルプと填料を含む紙料から中性紙を製造する方法に於いて、両性澱粉、水膨潤性カチオン重合体及びベントナイトを添加し中性域で抄紙する事を特徴とする紙の製造方法。

(2) 高収率パルプを10から50%以下で含むパルプと填料を含む紙料から中性紙を製造する方法に於いて、水溶性アルミニウム塩又はカチオン性定着剤、両性澱粉、水膨潤性カチオン共重合体及びベントナイトを添加し中性域で抄紙する事を特徴とする紙の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は紙の製造方法、特に填料を含んだ原料、及び高収率パルプと填料を含んだ原料を使い、中性域で高速抄造する際の、パルプ微細繊維及び填料の歩留まりと濾水性を向上させ操業性を改善し

た上質及び中質中性紙の製造方法に関するものである。

[従来の技術]

紙を製造する場合には数種類の薬品が使用されている。それらの薬品は紙に付加価値を与える物及び、操業性を改善するための物である。たとえばインクの滲みを改良するためにはアルキルケテンダイマーの様なサイズ剤が、物理的強度を改良するためには澱粉及びポリアクリルアミドの様な乾燥紙力増強剤が、湿潤強度を改良するためにはポリアミドポリアミン-エピクロルヒドリンの様な湿潤紙力増強剤が使用されている。また、紙の不透明度及び白色度を改良する為にはタルク、カオリン、炭酸カルシウム又は二酸化チタン等の様な填料も添加されている。

さらに、上記の薬品及び填料の特徴を最大限活かして製造コストを下げ、なお且つ操業性を改良するためにパルプ微細繊維及び填料の歩留まり向上を目的とした種々の歩留まり向上剤が使用されている。

中性抄紙に於ける歩留まり向上法としては、特開昭63-275793号公報に陽イオン性基含有グラフト化澱粉共重合体とコロイド状ケイ酸を使用する方法、特開昭63-295749号公報にカチオン性水溶性高分子とケイ酸ナトリウム水溶液を使用する方法、特開平1-92498号公報にベントナイト、コロイド状珪酸と澱粉を組み合わせ使用する方法、及び特開昭63-235596号公報に水膨潤性カチオン共重合体とアクリルアミド系重合体を使用する方法等が開示されている。

[発明が解決しようとする課題]

紙の製造コストを下げ、なお且つ操業性を改良する為には、パルプ微細繊維及び填料の良好な歩留まりが必須の条件となってくる。高速抄紙時に、紙料中の微細繊維及び填料を効率良く紙層中に留める為には紙層形成用ワイヤーを通過しないパルプ長繊維に物理的及び化学的な力により微細繊維及び填料を吸着させる事が必要である。この目的で種々の歩留まり向上方法が知られている。具体

含みなお且つ高収率パルプをも含んだ紙料を用いて、中性域で高速抄造する際の、パルプ微細繊維及び填料の歩留まりと濾水性を向上させ操業性を改善した上質及び中質中性紙の製造方法を提供することにある。

[課題を解決する為の手段]

本発明はpH7から9の中性から弱アルカリ性領域に於いて、パルプと填料を含む紙料の場合について歩留まり向上剤に対する検討を重ねた結果、両性澱粉、水膨潤性カチオン共重合体及びベントナイトの組み合わせが高剪断力下での歩留まり向上に極めて有効であり、その際に地合の悪化が殆ど認められない事を発見した。また、高収率パルプを含み且つ多量の填料を含む紙料の場合には高収率パルプにカチオン性定着剤を添加する事により漂白パルプと同じシステムで良好な歩留まりと地合が得られ、ピッチトラブルも回避できる事を見出した。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で言うパルプとは木材をクラフト法又は

的にはカチオン性及びアニオン性の高分子量ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド(ノニオン性)等の高分子量の水溶性電解質を添加したり、前述のようにカチオン性水溶性高分子あるいはカチオン澱粉とアニオン性のコロイド状珪酸を組み合わせるようなカチオン性とアニオン性の二種類の薬品を併用することが行なわれている。

しかしながら、これら既存の歩留まり向上方法では十分に満足のゆく結果は得られなかった。すなわち、紙の軽量化と高速化に伴い歩留まりは悪化し、その結果操業性も悪くなる。その対策として高分子量の歩留まり向上剤を増やす方法では、紙の地合を悪化させる為に添加量の上限が制限されており、十分満足できる歩留まりは得られない。また、既存の二種類の薬品を併用する場合も、地合いと良好な歩留まりの両方を満たすことは出来なかった。加えて、高収率パルプには歩留まり向上剤の効果を阻害するアニオン性の不純物も多く、更に問題は複雑である。

本発明の目的は、填料を含んだ紙料又は填料を

サルファイト法により蒸解し、その後漂白したパルプのことである。

本発明で言う高収率パルプとはクラフトパルプに代表される化学パルプよりも製造時の収率が高いパルプの事であり、ストーングラウンドウッドパルプ(GP)、リファイナーグラウンドウッドパルプ(RGP)、サーモメカニカルパルプ(TM P)、ケミグラウンドパルプ(CG P)、ケミサーモメカニカルパルプ(CTMP)、故紙パルプ(DIP)の様なパルプを指す。これらのパルプには製造時に発生する有機及び無機の不純物が必ず含まれており、これらが歩留まり及び操業性を悪くする原因の一つである事が知られている。又、これらの高収率パルプを重量比50%以上添加すると表面が粗くなり上級コート原紙として適さなくなる。

本発明で言う填料とは一般的な鉱物填料のうち軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、二酸化チタン、タルク、チョーク、合成シリカ、水酸化アルミニウムを指す。

中性抄紙では軽質炭酸カルシウム及び重質炭酸カルシウムが好ましく用いられるが、他の填料との併用も可能である。更に、紙料には新たに添加される填料の他にブロック及びコートブロックに由来する填料が含まれている。

本発明で言う両性澱粉とは三級又は四級のアミンで置換されたタピオカ、コーン又は馬鈴薯等の澱粉の事であり、好ましくは置換度(DS)が0.1から0.4、より好ましくは0.2から0.3のものである。更にこの澱粉は以下に述べるベントナイトと凝集性を持つものが好ましい。

本発明で言う水膨潤性カチオン重合体とは、特開昭63-235596号公報にある様なポリマーゼルの事である。

本発明で言うベントナイトとは、モンモリロナイトクレーとして知られている超微細な粘土の事で、水中では膨潤し層状の珪酸塩となるものである。本発明の為の好ましいベントナイトとは、カチオン要求量が $6\text{ meq} / 100\text{ g}$ 以上、より好ましくは $10\text{ meq} / 100\text{ g}$ 以上のものである。

攪拌する。0.1%以下では良好な歩留まりは期待できず、0.5%以上では地合を悪化させる可能性が高くなる。以上の三種類の薬品は上記の範囲内であれば任意の比率で良く、より好ましくはゼータ電位が -25 から -5 mV の範囲となる様にする。薬品の添加はファンポンプ又はスクリーンの前で終了している事が望ましい。

高収率パルプと填料を含む紙料の場合には高収率パルプに由来する有機及び無機の不純物の歩留まり向上剤への影響を防ぐ為にポリ塩化アルミニウム(多木化学社製商品名PAC-250A)、ポリ水酸化アルミニウム及び活性アルミナ又はポリアミン系ポリマーの定着剤を対高収率パルプ重量で0.05から0.5%、より好ましくは0.1から0.3%を、他のパルプ及び填料と混合される前に添加し均一に攪拌する。これらの定着剤は必要以上に添加しても歩留まりを改善しないが、この高収率パルプ及び定着剤を使用し、その他は前記高収率パルプを用いない紙の製造方法と同じ方法で良好な歩留まりが得られる。

本発明で言う水溶性アルミニウム塩又はカチオン性定着剤とは、ポリ塩化アルミニウムもしくは水酸化アルミニウム又はポリアミン系ポリマーの定着剤でカチオン性を有するものである。

具体的には填料及びブロックを含むパルプスラリーに両性澱粉を対パルプ重量で0.5から2%、より好ましくは0.7から1.2%添加し均一になる様に攪拌する。添加量が0.5%以下ではベントナイトとの相互作用が弱くなり、2.0%以上では水膨潤性カチオン共重合体とベントナイトの相互作用及び抄紙系内の安定を乱すので好ましくない。次いで水膨潤性カチオン共重合体を対パルプ重量で0.01から0.08%、より好ましくは0.02から0.05%添加し均一になる様に攪拌する。添加量が0.01%以下では良好な歩留まりは期待できず、0.08%以上では地合を悪化させる可能性が高くなり、更にコストも高くなるので好ましくない。最後にベントナイトを対パルプ重量で0.1から0.5%、より好ましくは0.15から0.4%添加し均一になる様に

[実施例]

調成例-1

試験に供試した紙料は以下の様に調成されたものである。LBKP及びNBKPをそれぞれラボピーターで濾水度400ml及び450mlまで叩解した。以上のパルプを重量比が $L/N=8/2$ になるように混合したパルプ混合物に填料として軽質炭酸カルシウムを対パルプ重量で15%添加し均一に攪拌する。更に、この填料の入った紙料にこの紙料の100メッシュを通過固形分を重量比が $7/3$ になる様に固形分を添加し、濃度が約0.6%の試料に調成した。

調成例-2

CGPをラボリファイナーで濾水度300mlに叩解する。調成例-1と同一条件で調成したLBKP及びNBKPとCGPのパルプ重量比が $4/2/4$ のパルプ混合物に填料として軽質炭酸カルシウムを対パルプ重量で15%添加し均一に攪拌する。更に、填料の入った紙料とこの紙料の100メッシュを通過固形分の重量比が $7/3$ になる

様に白水固形分を添加し、濃度が約0.6%の紙料に調成した。

歩留まりの測定方法

A. メッシュにブロンズワイヤー（日本フィルコン社製LV70）を使用したブリットジャーに500mlの紙料を入れ500rpmで攪拌する。

B. 硫酸バンドを対パルプ重量で0.5%、両性澱粉、サイズ剤（ディックハーキュレス社製商品名ハーコンW）を対パルプ重量で0.2%、水膨潤性カチオン共重合体、ベントナイトの各薬品を30秒間隔で添加していく。

C. ベントナイトを添加し終えてから回転数を3000rpmに上げ15秒間攪拌する。

D. 回転数を800rpmに下げしてから排水を開始する。この時の排水速度は200ml/分に調節しておく。

E. 排水を開始してから100mlの濾液を採取し定量濾紙（ADVANTEC社製No5C）で濾過後に105℃の絶乾重量を測定する。

F. 歩留まりは次式により求める。

$(1 - \text{排水固形分濃度} / \text{紙料濃度}) \times 100$

ゼータ電位測定方法

イ. 歩留まりの測定を終えた試料スラリーを150メッシュにて濾過する。

ロ. 濾液をPEN KEM社製LASER ZEE Model 500により測定する。

カチオン要求量測定方法

しりょう0.2gを350mlのイオン交換水で希釈し、TB指示薬を添加した後にN/200メチルグリコールキトサンで滴定する。

実施例1～6

実施例1から6は調成例1の試料スラリーに歩留まり向上剤として両性澱粉（王子ナショナル社製商品名Cato3210）を対パルプ重量0.25から3%、水膨潤性カチオン共重合体（三井サイアナミッド社製商品名アキュラックMG1024）を対パルプ重量0.005から0.05%、そしてベントナイト（アライドコロイド社製商品名オーガノソープ）を対パルプ重量0.05から0.5%の量を表-1に示す範囲で添加し上記歩

留まり測定方法によって填料歩留まりを測定した。
比較例1～3

比較例1から3は、Cato3210の代わりに置換度0.1から0.2のカチオン化澱粉（王子ナショナル社製商品名ONL200）を使用した以外は実施例2から4と同じ条件で実施した。以上の結果を表-1に示す。

実施例7～10

実施例7から10は調成例-1の試料スラリーに歩留まり向上剤を実施例3と同じに配合して3000rpmでの攪拌をしないものと10、30及び60秒攪拌した場合の填料歩留まりである。

比較例4～15

比較例4から7は実施例3のアキュラックMG1024にかえてアニオン性高分子ポリアクリルアミド（アライドコロイド社製商品名オーガノポール）を添加した以外は実施例3と同じ条件で実施した。

比較例8から11は実施例3のアキュラックMG1024にかえてカチオン性高分子ポリアクリ

ルアミド（アライドコロイド社製商品名ハイドロコール880）を添加した以外は実施例3と同じ条件で実施した。

比較例12から15は実施例3のベントナイトを除いた事以外は実施例3と同じ条件で実施した。以上の結果を表-2に示す。

実施例11～16

実施例11から16は調成例-2の試料スラリーを使った以外は実施例1～6と同じ条件で実施した。

実施例17から21はポリアミン系ポリマー型定着剤（三井サイアナミッド社製商品名アキュラック41以下A41と略す）を対CGPパルプ重量0.1から0.5%の量を表-3に示す範囲で添加した場合の填料歩留まりである。

比較例16～18

比較例16から18はCato3210の代わりにONL200を使用した以外は実施例11から14と同じ条件で実施した。以上の結果を、表-3に示す。

実施例21から25は調成例-2の試料スラリーに歩留まり向上剤を実施例18と同じ条件で配合し、3000rpmでの攪拌をしないものと10、30及び60秒攪拌した場合の填料歩留まりである。

比較例19～30

比較例19から22は実施例18のアキュラックMG1024にかえてオーガノポールを添加した以外は実施例18と同じ条件で実施した。

比較例23から26は実施例18のアキュラックMG1024にかえてハイドロコール880を添加した以外は実施例18と同じ条件で実施した。

比較例27から30は実施例18のベントナイトを無添加にする事以外は実施例18と同じ条件で実施した。以上の結果を表-4に示す。

(以下余白)

表-1

	澱粉 %	MG102 4 %	ベントナ イト %	填料歩留まり % (注*)	ゼータ電位 mV	地 合
実施例 1	0.25	0.005	0.05	25 (40)	-28	◎
2	0.5	0.01	0.1	34 (51)	-22	◎
3	1.25	0.03	0.3	40 (57)	-10	○
4	2.0	0.05	0.5	47 (60)	-8	○
5	3.0	0.05	0.5	49 (65)	-5	○
6	2.0	0.08	0.5	55 (70)	-7	○
比較例 1	0.5	0.01	0.1	25 (38)	-10	◎
2	1.25	0.03	0.3	33 (45)	-15	○
3	2.0	0.05	0.5	40 (55)	-10	○

注* () 内の数字はブリットジャー上で3000rpmの攪拌をせずに測定したもの

表-2

	澱粉 %	MG102 4 %	ベントナ イト %	攪拌時 間 秒	填料歩留 まり %	地 合
実施例 7	1.25	0.03	0.3	0	56	○
8	1.25	0.03	0.3	10	51	○
9	1.25	0.03	0.3	30	43	○
10	1.25	0.03	0.3	60	40	◎
比較例 4	1.25	0.03	0.3	0	53	△
5	1.25	0.03	0.3	10	38	○
6	1.25	0.03	0.3	30	35	◎
7	1.25	0.03	0.3	60	30	◎
8	1.25	0.03	0.3	0	58	×
9	1.25	0.03	0.3	10	45	△
10	1.25	0.03	0.3	30	37	○
11	1.25	0.03	0.3	60	34	○
12	1.25	0.03	0	0	30	○
13	1.25	0.03	0	10	15	◎
14	1.25	0.03	0	30	13	◎
15	1.25	0.03	0	60	12	◎

表 - 3

		A 4 1 %	澱 粉 %	M G 1 0 2 4 %	ベントナ イト %	フィラー歩留 まり %	ゼータ電 位 m V	地 合
実 施 例	1 1	0	0. 2 5	0. 0 0 5	0. 0 5	2 0 (3 0)	- 2 3	◎
	1 2	0	0. 5	0. 0 1	0. 1	2 7 (4 2)	- 2 1	◎
	1 3	0	1. 2 5	0. 0 3	0. 3	3 0 (4 6)	- 1 7	○
	1 4	0	2. 0	0. 0 5	0. 5	3 4 (4 6)	- 1 7	○
	1 5	0	3. 0	0. 0 5	0. 5	3 6 (4 9)	- 1 5	○
	1 6	0	2. 0	0. 0 8	0. 5	3 4 (4 6)	- 1 7	○
	1 7	0. 1	1. 2 5	0. 0 3	0. 3	3 6 (4 8)	- 1 8	○
	1 8	0. 2	1. 2 5	0. 0 3	0. 3	3 7 (5 0)	- 1 7	○
	1 9	0. 3	1. 2 5	0. 0 3	0. 3	3 7 (5 1)	- 1 8	○
	2 0	0. 4	1. 2 5	0. 0 3	0. 3	3 9 (5 4)	- 1 7	○
比 較 例	2 1	0. 5	1. 2 5	0. 0 3	0. 3	3 9 (5 4)	- 1 6	○
	1 6	0	0. 5	0. 0 1	0. 1	2 6 (4 3)	- 2 5	◎
	1 7	0	1. 2 5	0. 0 3	0. 3	3 0 (4 5)	- 2 4	◎
	1 8	0	2. 0	0. 0 5	0. 5	3 4 (4 5)	- 2 0	○

表 - 4

		A 4 1 %	澱 粉 %	M G 1 0 2 4 %	ベントナ イト %	攪拌時 間 秒	填料歩留 まり %	地 合
実 施 例	2 2	0. 2	1. 2 5	0. 0 3	0. 3	0	5 2	○
	2 3	0. 2	1. 2 5	0. 0 3	0. 3	1 0	4 7	○
	2 4	0. 2	1. 2 5	0. 0 3	0. 3	3 0	4 3	○
	2 5	0. 2	1. 2 5	0. 0 3	0. 3	6 0	4 1	◎
比 較 例	1 9	0. 2	1. 2 5	0. 0 3	0. 3	0	5 0	○
	2 0	0. 2	1. 2 5	0. 0 3	0. 3	1 0	3 6	○
	2 1	0. 2	1. 2 5	0. 0 3	0. 3	3 0	3 2	◎
	2 2	0. 2	1. 2 5	0. 0 3	0. 3	6 0	3 3	◎
	2 3	0. 2	1. 2 5	0. 0 3	0. 3	0	5 3	×
	2 4	0. 2	1. 2 5	0. 0 3	0. 3	1 0	4 2	△
	2 5	0. 2	1. 2 5	0. 0 3	0. 3	3 0	3 5	○
	2 6	0. 2	1. 2 5	0. 0 3	0. 3	6 0	3 6	○
	2 7	0. 2	1. 2 5	0. 0 3	0	0	2 5	○
	2 8	0. 2	1. 2 5	0. 0 3	0	1 0	2 1	◎
例	2 9	0. 2	1. 2 5	0. 0 3	0	3 0	1 5	◎
	3 0	0. 2	1. 2 5	0. 0 3	0	6 0	1 4	◎

表-1、2、3及び4の結果から、一種類の歩留まり向上剤では得られない高い填料歩留まりと良好な地合いの紙を高剪断力下でも得られる。

表-5、6、7及び8の結果から高収率パルプを含んだ原料の場合には水溶性アルミニウム塩及びカチオン性定着剤を添加することで一種類の歩留まり向上剤では得られない高い填料歩留まりと良好な地合いの紙を高剪断力下でも得られる。

〔発明の効果〕

填料を含んだ紙料、又は、填料を含みなお且つ高収率パルプをも含んだ紙料を用いて、中性域で高速抄造する際の、パルプ微細繊維及び填料の歩留まりと濾水性を向上させ操業性を改善した上質及び中質中性紙の製造方法が得られた。

手続補正書 (自発)

平成 2年 4月 14日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 平成 1年 特許願第179777号
2. 発明の名称
紙の製造方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内三丁目4番2号

名 称 (598) 三菱製紙株式会社

代表者 中島英育



連絡先 〒125 東京都葛飾区東金町一丁目4番1号

三菱製紙株式会社 特許部

☎ (600) 2481

4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

特許庁

2. 4. 12

出 課
訓 川

- (1) 明細書、第7頁第8行の
「置換度(D S)」を
「置換度(N%)」に補正する。
- (2) 明細書、第12頁第8行の
「しりょう」を
「試料」に補正する。